

395. Randolph Riemschneider und Walther Cohnen: Stereochemische Untersuchungen in der Diphenylmethan-Reihe, IV. Mittel.^{1, 2)}: Untersuchungen über den Grad der Drehbarkeit der Molekülkomponenten einiger β, β, β -Trichlor- α, α -bis-[X-aryl]-äthane (DDT-Körper)

[Aus der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem³⁾]

(Eingegangen am 17. Mai 1956)

Mittels Dipolmomentmessungen an geeigneten DDT-Körpern (I), und zwar den Kondensationsprodukten aus *o*-, *m*- und *p*-Brom-toluol und Chloral, wird die aus Modellbetrachtungen abgeleitete⁴⁾ Parallelität zwischen kontaktinsektizider Wirksamkeit und dem Grad der Drehbarkeit ihrer Molekülkomponenten experimentell gestützt. Konstitution und Konfiguration der genannten DDT-Körper werden festgelegt.

In früheren Mitteilungen der Reihe „Über Konstitution und Wirkung von Insektiziden“⁴⁾ ist für β, β, β -Trichlor- α, α -bis-[X-aryl]-äthane (I) und verwandte Verbindungen (DDT-Analoge) eine Parallelität zwischen kontakt-insektizider Wirksamkeit und dem Grad der Drehbarkeit der Molekülkomponenten aufgezeigt worden. Es wurde von „freier Drehbarkeit“ gesprochen, wenn alle Stellungen, die die Molekülkomponenten eines betrachteten DDT-Analogen am Modell einnehmen können, ineinander überführbar sind. Alle DDT-Analogen ohne „freie Drehbarkeit“ ihrer Molekülkomponenten (Stuart- oder Stuart-Briegleb-Modelle) zeigten keine insektizide Wirksamkeit.

Um Aussagen über den Grad der Drehbarkeit der Molekülkomponenten von DDT-Analogen machen zu können und um die aus Modellbetrachtungen abgeleitete Hypothese über die „Parallelität zwischen kontakt-insektizider Wirksamkeit und Grad der Drehbarkeit“ zu stützen, haben wir in vorliegender Arbeit Dipolmomentmessungen an geeigneten DDT-Körpern (I) angestellt.

In den bisherigen Veröffentlichungen über Dipolmomentmessungen von DDT-Analogen^{5, 6)} ist das Problem einer Drehbarkeit ihrer Molekülkomponenten nur gestreift worden; die untersuchten Verbindungen gestatteten keine sicheren Aussagen über eine Überführbarkeit verschiedener theoretisch möglicher

¹⁾ I. Mittel.: R. Riemschneider, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4853 [1953]; II. Mittel.: R. Riemschneider u. H.-D. Otto, Mh. Chem. **85**, 273 [1954]; III. Mittel.: R. Riemschneider, Z. Naturforsch. **11b**, 38 [1956]; V. Mittel.: R. Riemschneider u. W. Cohnen, Zur Berechnung von Dipolmomenten einiger DDT-Analogen, in Vorbereitung.

²⁾ Gleichzeitig XII. Mittel. der Reihe „Konstitution und Wirkung von Insektiziden“.

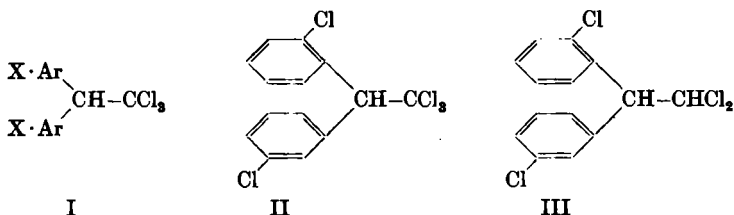
³⁾ Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

⁴⁾ R. Riemschneider, Chim. et Ind. **72**, 261, 435 [1954]; Angew. Chem. **66**, 59 [1954]; VIII. Mittel.: Z. Naturforsch. **9b**, 95 [1954]; Anz. Schädlingskunde **26**, 189 [1953].

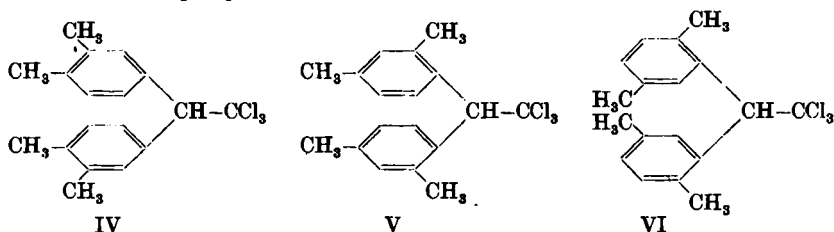
⁵⁾ H. Wild, Helv. chim. Acta **29**, 497 [1946]; K. Højendahl u. K. Knakkergaard Møller, Dansk Tidsskr. Farmaci **20**, 197 [1946]; B. Melander, Svensk kem. Tidsskr. **58**, 231 [1946]; S. B. Kulkarni, J. Indian chem. Soc. **26**, 215 [1949].

⁶⁾ I. Ishiguro, M. Hamada u. I. Miyagawa, Sci. Insect Control (Bot.-Kag., Kyoto) **16**, 220 [1951].

Konstellationen von DDT-Analogen ineinander. Die unsymmetrisch substituierten DDT-Analogen II und III machen vereinfachende Annahmen, die zur theoretischen Vorausberechnung ihrer Dipolmomente unumgänglich sind, unsicher. Bei den Kondensationsprodukten aus den drei isomeren Xylole und



Chloral (IV–VI) kommt eine auf Grund von Modellbetrachtungen z. T. zu erwartende behinderte Drehbarkeit der Komponenten im gemessenen Dipolmoment kaum zum Ausdruck, da *o*- und *m*-Xylol selbst nur kleine Dipolmomente besitzen. Bei VI kann überhaupt keine Aussage gemacht werden, da das Moment von *p*-Xylol Null ist.



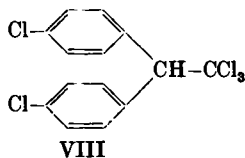
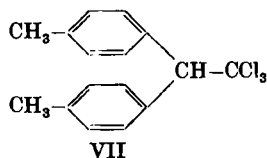
Als geeignet erschienen uns die Kondensationsprodukte der Halogentoluole mit Chloral, insbesondere die durch Kondensation von *o*-, *m*- und *p*-Brom-toluol mit Chloral erhaltenen DDT-Körper. Unter der Voraussetzung, daß die Bromtoluole analog den Xylole kondensieren (IV, V, VI), ist nur im Falle des *o*-Brom-toluols mit der Bildung eines DDT-Körpers zu rechnen, der keine *o*-Substituenten hat, während aus *m*- und *p*-Brom-toluol *o*,*o'*-substituierte DDT-Körper entstehen, denen nach den Modellbetrachtungen keine freie Drehbarkeit der Molekülkomponenten mehr zukommt. Die Dipolmomente der drei isomeren Bromtoluole sind beträchtlich, so daß die zu erwartende mehr oder weniger große Drehbarkeit der Molekülkomponenten der entsprechenden drei DDT-Körper in den gemessenen Dipolmomenten zum Ausdruck kommen dürfte. Wie weiter unten (Abschnitt C) und in der V. Mitteil. dieser Reihe¹⁾ gezeigt wird, lassen sich – allerdings unter bestimmten Voraussetzungen – die Dipolmomente der in Betracht gezogenen DDT-Körper noch berechnen, so daß ein Vergleich der Meßwerte mit den Ergebnissen der Modellbetrachtungen möglich ist.

Bevor wir die Konfiguration der von uns synthetisierten Kondensationsprodukte der drei isomeren Bromtoluole und Chloral betrachten (Abschnitt B), sei zunächst über ihre Konstitution berichtet: Abschnitt A. Angaben über die Berechnung der theoretischen Dipolmomente im Abschnitt C.

A. Konstitution der aus *o*-, *m*- bzw. *p*-Brom-toluol und Chloral synthetisierten DDT-Körper

Nach der Theorie können bei der Kondensation der drei isomeren Brom-toluole mit Chloral 55 stellungsisomere β, β -Trichlor- α -[X-brom-Y-methyl-phenyl]- α -[X'-brom-Y'-methyl-phenyl]-äthane entstehen⁷⁾, von denen auf Grund der experimentellen Erfahrungen mit der Bayer-Kondensation nur die 10 in Tafel 1 unter A–K aufgeführten, symmetrisch substituierten in Betracht zu ziehen sind. Von diesen wurden in Zusammenarbeit mit W. Ziegler drei DDT-Körper erhalten, denen wir auf Grund folgender Versuche und Überlegungen die in Tafel 1 unter A, E und G angegebenen Konstitutionen zuschreiben.

Für das Produkt aus *m*-Brom-toluol und Chloral waren A–D in Betracht zu ziehen. B entfällt, da Br und CH₃ beide in *o*- bzw. *p*-Stellung dirigieren. C scheidet aus sterischen Gründen aus: DDT-Körper mit 4 *o*-Substituenten lassen sich nicht synthetisieren⁸⁾. A ist gegenüber D der Vorzug zu geben, da bei der Kondensation von *m*-Brom-toluol mit Chloral die Bildung solcher Verbindungen begünstigt sein wird, bei denen der Abstand der Br-Atome von der CCl₃-Gruppe möglichst groß ist. Entsprechendes gilt auch für das Produkt aus *p*-Brom-toluol und Chloral: E vor F der Tafel 1. Eine Bestätigung für die Anwesenheit je eines *o*-Substituenten in den Kondensationsprodukten aus *m*- und *p*-Brom-toluol lieferte ihr Verhalten gegenüber 0.1 *n*alkohol. Alkali: Beide zeigten – im Gegensatz zu dem aus *o*-Brom-toluol und Chloral hergestellten Kondensationsprodukt – eine außerordentlich langsame HCl-Abspaltungsgeschwindigkeit (Tafel 3). Dieses Verhalten des Kondensationsproduktes aus *o*-Brom-toluol und Chloral gegenüber Alkali sowie die Tatsache, daß sich *o*-substituierte DDT-Körper aus sterischen Gründen nur bilden, wenn die Substitutionsregeln keine andere Reaktion zulassen, zeigen klar, daß für das *o*-Brom-toluol-Chloral-Kondensationsprodukt G bzw. H der Tafel 1 gegenüber I und



K zu bevorzugen sind. Die geringe Alkalistabilität des erhaltenen Kondensationsproduktes spricht mehr für G als für H, wenn seine HCl-Abspaltungsgeschwindigkeit zu VII und VIII in Beziehung gesetzt wird: VII mit *para*-CH₃-Gruppe spaltet wesentlich langsamer HCl ab als VIII mit *p*-ständigem Cl (Tafel 3). Die Oxydation eines aus *o*-Chlor-toluol und Chloral erhaltenen analogen DDT-Körpers zum 4.4'-Dichlor-3.3'-dimethyl-benzophenon vom Schmp. 141–142° stützt ebenfalls G.

⁷⁾ R. Riemschneider, Z. Naturforsch. **11b**, 297 [1956].

⁸⁾ R. Riemschneider, Mh. Chem. **82**, 828, 1008 [1951]; II. Mitteil. dieser Reihe I. c.¹⁾

Tafel 1. β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[X-brom-Y-methyl-phenyl]-äthane

	X	Y	Schmp. °C	μ in D	Insektizide Wirksamkeit ⁹⁾
A	4	2	100–101	2.38	–
B	5	3	–	–	
C	6	2	–	–	
D	2	4	–	–	
E	5	2	182–183	3.22	–
F	2	5	–	–	
G	4	3	108–109	1.85	+
H	3	4	–	–	
I	3	2	–	–	
K	2	3	–	–	

B. Konfiguration (Konstellationsserie) der aus *o*-, *m*- und *p*-Bromtoluol und Chloral synthetisierten DDT-Körper

Um nun Aussagen über die Konfiguration und den Grad der Drehbarkeit der Molekülkomponenten machen zu können, sollen gemessene und berechnete Dipolmomente der synthetisierten Kondensationsprodukte (Tafel 1: A, E, G) zueinander in Beziehung gesetzt werden. Wir gehen dazu von den Betrachtungen an Stuart-Briegleb-Modellen aus.

β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[4-brom-2-methyl-phenyl]-äthan und β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[5-brom-2-methyl-phenyl]-äthan sind Verbindungen, von denen sich – im Gegensatz zu β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[4-brom-3-methyl-phenyl]-äthan – am Modell wegen der behinderten Drehbarkeit der Arylkerne mehr als eine (nicht ineinander überführbare) Konstellationsserie darstellen läßt. Unter Verwendung der an anderer Stelle¹⁰⁾ entwickelten Bezeichnungsweise für β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[X-aryl]-äthane lassen sich die Konstellationsserien für β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[4-brom-2-methyl-phenyl]-äthan und β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[5-brom-2-methyl-phenyl]-äthan folgendermaßen notieren:

Serie I : cf' df' dg' dh' Serie II: ah' ag' hh' hf' hg' fg'

Die symmetrischen Konstellationen der Serie I und Serie II sind dh' und hh'.

Für diese symmetrischen Konstellationen wurden die theoretischen Dipolmomente mit Hilfe einer in der V. Mittel. dieser Reihe¹⁾ abgeleiteten Formel berechnet, wobei die an einfacheren Verbindungen ermittelten Valenzwinkel am α -C-Atom α und β (vergl. Abbild. 1)^{11, 12)} zugrunde gelegt wurden.

β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[4-brom-2-methyl-phenyl]-äthan Serie I : dh' 1.74 D ($\alpha=\beta=110^\circ$)

Serie II: hh' 2.34 D ($\alpha=\beta=110^\circ$)

β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[5-brom-2-methyl-phenyl]-äthan Serie I : dh' 1.15 D ($\alpha=\beta=114^\circ$)

Serie II: hh' 3.22 D ($\alpha=\beta=114^\circ$)

⁹⁾ Näheres über Testtiere und Testmethodik in Tab. 3, lfd. Nr. 28, 29, 30 der Mittel. VIII, l. c.⁴⁾. ¹⁰⁾ III. Mittel. dieser Reihe, l. c.¹⁾.

¹¹⁾ Für α und β : 110 – 120° nach Wild⁵⁾; 116° nach Ishiguro⁶⁾; 117° nach G. C. Hampson u. L. E. Sutton, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 143, 147 [1933].

¹²⁾ Nach eigenen Messungen am β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[4-jod-phenyl]-äthan (*p,p'*-DJDT): $\alpha=\beta=116 \pm 2^\circ$; vergl. Tafel 4.

Gemessen wurde für β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[4-brom-2-methyl-phenyl]-äthan ein Dipolmoment von 2.38 D, für β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[5-brom-2-methyl-phenyl]-äthan ein Dipolmoment von 3.22 D. Der Vergleich der gemessenen und berechneten Dipolmomente zeigt ohne weiteres, daß diesen beiden Verbindungen die Konstellationsserie II zuzuordnen ist. Auch der Vergleich mit den für freie Drehbarkeit berechneten Dipolmomenten von

$$\beta,\beta,\beta\text{-Trichlor-}\alpha,\alpha\text{-bis-[4-brom-2-methyl-phenyl]-äthan} \\ 1.39 \text{ D } (\alpha - \beta = 114^\circ) \quad 1.80 \text{ D } (\alpha = \beta = 110^\circ)$$

$$\beta,\beta,\beta\text{-Trichlor-}\alpha,\alpha\text{-bis-[5-brom-2-methyl-phenyl]-äthan} \quad 2.66 \text{ D } (\alpha = \beta = 114^\circ)$$

bestätigt diese Aussage. Die Unterschiede zwischen gefundenen und berechneten Dipolmomenten sind groß genug, um einerseits den Fall freier Drehbarkeit auszuschließen und andererseits die Entscheidung zugunsten von Serie II zu treffen.

Während für β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[4-brom-2-methyl-phenyl]-äthan und β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[5-brom-2-methyl-phenyl]-äthan Messung und Berechnung der Dipolmomente freie Drehbarkeit ausschließen und die Zuordnung zu einer bestimmten Konstellationsserie gestatten, kommt man bei ähnlichem Vorgehen für β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[4-brom-3-methyl-phenyl]-äthan nicht zu einer bestimmten Konstellation, wie auf Grund der Modellbetrachtungen zu erwarten. Unter Verwendung einer in Mitteil. V (vergl. Abschnitt C)¹⁾ erläuterten Formel gelangt man aber zu dem Ergebnis, daß die gemessenen 1.85 D von β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[4-brom-3-methyl-phenyl]-äthan mit dem für Oszillationen der Arylkerne um $\tau = \pm 140^\circ$ (Abbild. 3) berechneten Dipolmoment recht gut übereinstimmen. Da aber in der Rechnung eine Oszillation von $\tau = \pm 180^\circ$ (Abbild. 3) freie Drehbarkeit bedeutet, werden die Modellbetrachtungen auch im Falle des β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[4-brom-3-methyl-phenyl]-äthans durch die Messungen bestätigt.

Die hier am Beispiel der Kondensationsprodukte der drei isomeren Bromtoluole mit Chloral durchgeführten Untersuchungen können somit als Stütze für die Hypothese einer „Parallelität zwischen kontakt-insektizider Wirksamkeit und Grad der Drehbarkeit“ betrachtet werden. Insektizide Wirksamkeit (Tafel 1) zeigt von den drei untersuchten Kondensationsprodukten nur das β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[4-brom-3-methyl-phenyl]-äthan, bei dem der Grad der Drehbarkeit recht groß ist.

C. Zur Berechnung der theoretischen Dipolmomente von DDT-Analogen

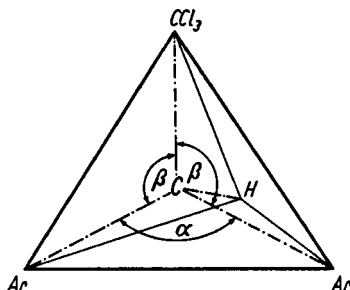
Die Berechnung des theoretischen Dipolmoments einer Verbindung erfolgt bekanntlich durch Vektoraddition der einzelnen Bindungsmomente bzw. von größeren Bindungssystemen, d. h. die untersuchte Verbindung wird in kleinere Gruppen zerlegt, deren Dipolmomente bekannt sind.

Die hier betrachteten DDT-Analogen sollen zur Berechnung in die $\text{CH}-\text{CCl}_3$ -Gruppe und in die beiden X-Arylgruppen zerlegt werden (Abbild. 1). Voraussetzung für die Berechtigung dieses Verfahrens ist die Annahme, daß eine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Gruppen des Moleküls in erster Nähe-

zung zu vernachlässigen ist. Die Größe der Momente der $\text{CH}-\text{CCl}_3$ -Gruppe und der X-Arylgruppen wurden den zuverlässigsten Angaben in der Literatur entnommen (Tafel 2). Das Moment $\text{C}-\text{H}$ wurde Null gesetzt.

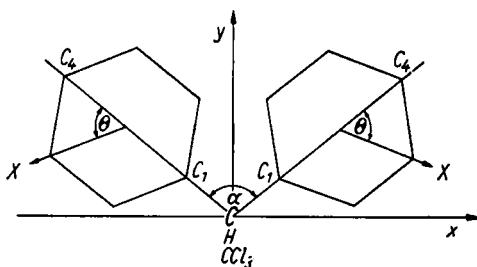
Tafel 2. Zur Berechnung benutzte Dipolmoment

	μ in D	Lite- ratur		μ in D	Lite- ratur
1.1.1-Trichlor-äthan	1.77	¹³⁾	<i>m</i> -Brom-toluol	1.75	¹⁵⁾
Toluol	0.35	¹⁴⁾	<i>o</i> -Brom-toluol	1.44	¹⁵⁾
Brombenzol	1.57	¹⁴⁾	Jodbenzol	1.42	¹⁴⁾
<i>p</i> -Brom-toluol	1.94	¹⁵⁾			

Abbild. 1. Tetraeder-Modell des α -C-Atoms von DDT-Analogen (Erläuterung von α und β)

Winkel α : Winkel zwischen den C_1-C_4 -Achsen der Arylkerne

Winkel β : Winkel zwischen einer C_1-C_4 -Achse eines Arylkernes und der $\text{CH}-\text{CCl}_3$ -Gruppe. Normalerweise ist $\alpha = \beta = 109.5^\circ$.

Abbild. 2. Zeichnung von DDT-Analogen in einem Koordinatensystem x, y, z (Erläuterung von Θ, φ)

Die x, y -Ebene des Koordinatensystems x, y, z geht durch die C_1-C_4 -Achsen der Arylkerne. Der von den C_1-C_4 -Achsen gebildete Winkel α wird durch die y -Achse halbiert. Das H-Atom am α -C-Atom ist als unter, die CCl_3 -Gruppe als über der Zeichenebene befindlich zu denken. X ist der Substituent bzw. die Gesamtheit der Substituenten. Θ ist der Winkel, den das Dipolmoment der Gesamtheit der Substituenten X mit der C_1-C_4 -Achse der Arylkerne bildet. Hinsichtlich φ (und τ) vgl. Abbild. 3.

¹³⁾ R. H. Wiswall u. C. P. Smyth, J. chem. Physics 9, 356 [1941].

¹⁴⁾ K. B. Everard, L. Kumar u. L. E. Sutton, J. chem. Soc. [London] 1951, 2807.

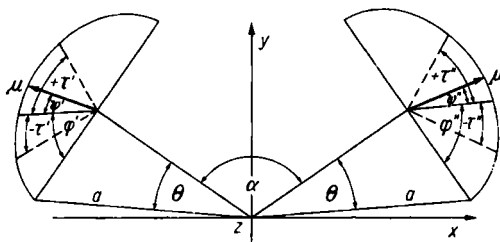
¹⁵⁾ L. Tiganik, Z. physik. Chem., Abt. B 18, 429 [1931].

Außer der Kenntnis der Teilmomente bedarf es bei der Durchführung der Vektoraddition auch noch der Kenntnis der Valenzwinkel α und β (Abbild. 1), sowie des Richtungssinns (Winkel Θ , Abbild. 2) des Dipolmoments in den X-Arylgruppen, die durch Drehung um die C₁-C₄-Achse das Gesamtmoment verändern. Die Ermittlung von α und β erfolgte an Hand ähnlicher, aber einfacher Verbindungen^{11, 12}). Bei der Ermittlung von Θ geht man folgendermaßen vor: Die Dipolmomente der entsprechenden substituierten Benzole sind bekannt oder lassen sich messen, nicht dagegen die Richtung des Dipolmomentes in bezug auf Symmetrieelemente des Benzolkerns. Betrachtet man nur Benzolsubstitutionsprodukte, bei denen durch Drehung der Substituenten die Richtung des Dipolmomentes in bezug auf Symmetrieelemente des Benzolkerns nicht geändert wird, z. B. Halogen, CH₃, NH₂¹⁶), so kann man versuchen, das Dipolmoment durch Addition der Momente einfacherer Verbindungen zu berechnen und damit nicht nur die Größe des Momentes, sondern auch seine Richtung zu erhalten: Z. B. das Gesamtmoment von *p*-, *m*-, *o*-Bromtoluol aus Brombenzol und Toluol. Stimmen gemessenes und theoretisches Dipolmoment nicht überein, wie z. B. beim *o*-Chlor-nitrobenzol ($\mu_{\text{gem}} = 4.30$ D; $\mu_{\text{ber}} = 4.90$ D), so ist die Ermittlung von Θ nicht möglich.

Die Berechnung der Momente für bestimmte Konfigurationen der Konstellationsserien von DDT-Analogen¹⁰) erfolgt nun durch einfache Addition der nach Größe und Richtung bekannten Vektoren. Das Dipolmoment einer Verbindung mit vollständig freier Drehbarkeit erhält man als mittleres Moment nach der Formel

$$\bar{\mu}^2 = \mu_0^2 + \sum_k \mu_k^2 \quad (17),$$

wobei sich μ_0 aus den in den Drehachsen liegenden Komponenten und μ_k aus den zu den Drehachsen senkrecht stehenden Komponenten berechnet. Nähere Ausführungen hierzu in Mittelteil V dieser Reihe¹⁾.



Abbild. 3. Zur Ableitung einer allgemeinen Formel zur Berechnung theoretischer Dipolmomente von DDT-Analogen (Erläuterungen der Größen α , b , α , β , σ , Θ , φ vergl. Abbild. 1-3)

Die CH-CCl₃-Gruppe b wird zerlegt in die starren, achsenparallelen Komponenten $b \cdot \sin \sigma$ und $b \cdot \cos \sigma$. Das Teilmoment der X-Arylgruppe a wird ebenfalls zerlegt in eine starre Komponente $a \cdot \cos \Theta$ und in eine drehbare $\mu = a \cdot \sin \Theta$. Die drehbare Komponente μ bildet mit der x,y-Ebene den Winkel φ , um den μ in dem Bereich $\pm \tau$ oszillieren kann. Die augenblickliche Lage von μ , angegeben durch ψ , liegt zwischen den Grenzen $|\psi| \leq |\tau|$.

Vergl. auch Mittelteil V dieser Reihe¹⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.

¹⁶) Nicht aber OCH₃, O-CO-CH₃, OH, CH₂Cl. ¹⁷) C. T. Zahn, Physik. Z. **33**, 400 [1932].

Beschreibung der Versuche¹⁹⁾

β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[4-brom-3-methyl-phenyl]-äthan: Zu einer Mischung von 80 g (0.36 Mol) *o*-Brom-toluol, Sdp.₁₀ 70–71°, und 22.5 g (0.15 Mol) frisch destilliertem Chloral ließ man innerhalb von 30 Min. unter starkem Rühren 110 g (1.1 Mol) 98.5-proz. Schwefelsäure zutropfen und turbinierte noch 1½ Stdn. bei 10–12°. Beim Gießen auf Eis bildete sich ein weißes, dünnflüssiges Öl. Nicht umgesetztes *o*-Brom-toluol konnte durch Wasserdampfdestillation entfernt werden. Nach dem Erkalten befand sich im Kolben der Wasserdampfdestillation eine weiße Suspension, die nach Abfiltrieren und Trocknen im Vak.-Exsiccator 29 g wog. Die Lösung dieser weißen klebrigen Masse in 350 ccm Äthanol wurde mit Aktivkohle aufgekocht und filtriert. Nach drei Tagen hatten sich im Kühlschrank 9.5 g Kristalle vom Schmp. 75–81° abgeschieden, die, aus 200 ccm Äthanol umkristallisiert, 5.7 g vom Schmp. 86–95° ergaben. Aus deren Lösung in 150 ccm Methanol schieden sich 4 g vom Schmp. 91–100° ab. Diese, in 170 ccm Methanol gelöst, lieferten 2.2 g eines reinen Produktes vom Schmp. 108–109°. Die angegebenen Äthanol- bzw. Methanolenmengen waren notwendig, da sich bei weniger Lösungsmittel Öle abschieden.

$C_{16}H_{13}Cl_3Br_2$ vom Schmp. 108–109° (471.5) Ber. C 40.76 H 2.78 Cl 22.55 Br 33.90

Gef. C 41.57 H 2.55 Cl 22.97 Br 34.51

Zur Identifizierung wurden 0.5 g des Kondensationsproduktes durch 1stdg. Erhitzen in 20 ccm 0.5*n* methanol. KOH auf 50° in die Äthylenverbindung übergeführt. Das durch Zugabe von 150 ccm Wasser zum Reaktionsgemisch ausgefallte β,β -Dichlor- α,α -bis-[4-brom-3-methyl-phenyl]-äthylen wurde abfiltriert und aus 50 ccm Methanol umkristallisiert; Schmp. 73–73.5°.

$C_{16}H_{12}Cl_2Br_2$ (435.0) Ber. C 44.28 H 2.78 Gef. C 44.84 H 3.14

β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[4-brom-2-methyl-phenyl]-äthan: Eine Mischung von 46 g (0.28 Mol) *m*-Brom-toluol vom Sdp.₁₀ 63.5–65° und 17 g (0.12 Mol) frisch destilliertem Chloral wurde innerhalb von 30 Min. unter starkem Rühren mit 86 g (0.86 Mol) 98.5-proz. Schwefelsäure versetzt und insgesamt 2 Stdn. bei 10–12° gerührt. Das beim Eingießen in Eis erhaltene Produkt destillierten wir nach mehrmaligem Waschen mit Wasser mit Wasserdampf, bis kein *m*-Brom-toluol mehr überging. Im Kolben blieben 49 g eines reinweißen, harten, spröden Produktes zurück, das, in 1400 ccm siedendem Äthanol gelöst, im Kühlschrank 25 g Kristalle abschied, die (aus Äthanol) bei 100–101° schmolzen.

$C_{16}H_{13}Cl_3Br_2$ (471.5) Ber. C 40.76 H 2.78 Cl 22.55 Br 33.90

Gef. C 41.08 H 2.64 Cl 21.9 Br 32.9

Die durch 3stdg. Kochen von 1 g des Kondensationsproduktes in 60 ccm 0.4*n* methanol. KOH hergestellte Äthylenverbindung schmolz (aus Äthanol) bei 71–72°.

$C_{16}H_{12}Cl_2Br_2$ (435.0) Ber. C 44.28 H 2.78 Gef. C 44.38 H 2.71

β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[5-brom-2-methyl-phenyl]-äthan wurde in analoger Weise aus 12 g (0.07 Mol) *p*-Brom-toluol vom Schmp. 27–28° und 4.5 g (0.03 Mol) Chloral mit 22.5 g (0.23 Mol) 98.5-proz. Schwefelsäure hergestellt. Reaktionstemperatur 30°. 12 g Rohprodukt vom Schmp. 167–174° lieferten aus 1200 ccm Äthanol 8 g vom Schmp. 182–183°.

$C_{16}H_{13}Cl_3Br_2$ (471.5) Ber. C 40.76 H 2.78 Cl 22.55 Br 33.90

Gef. C 41.06 H 3.12 Cl 22.23 Br 33.49

Zur Darstellung der Äthylenverbindung wurde 1.5 g des in 250 ccm Äthanol gelösten Kondensationsproduktes 4 Stdn. mit 35 ccm 1*n* methanol. KOH gekocht. Mit 250 ccm Wasser gefällt, schmolz das β,β -Dichlor- α,α -bis-[5-brom-2-methyl-phenyl]-äthylen (aus Äthanol) bei 163–164.5°.— Wird die HCl-Abspaltung mit $AlCl_3$ in CS_2 -Lösung vorgenommen, so läßt sich eine bei 196–197° schmelzende Verbindung (aus Äthanol) der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}Cl_2Br_2$ isolieren. Die weitere Untersuchung der beiden Umsetzungen und Produkte sowie der entsprechenden Chlor-Analogen ist im Gange.

$C_{16}H_{12}Cl_2Br_2$ vom Schmp. 163–164° (435.0) Ber. C 44.28 H 2.78 Gef. C 44.34 H 3.42

$C_{16}H_{12}Cl_2Br_2$ vom Schmp. 196–197° (435.0) Ber. C 44.28 H 2.78 Cl 16.30 Br 36.74

Gef. C 43.97 H 3.01 Cl 16.14 Br 36.37

¹⁹⁾ Vergl. auch I. Mitt. dieser Reihe I. c.¹⁾.

Einwirkung von 0.1 n methanol. KOH auf einige DDT-Körper

Je 60 bis 200 mg DDT-Körper, gelöst in 20 ccm Methanol, wurden bei 15–18° mit 5 ccm 0.5 n methanol. Kalilauge versetzt. Die Alkalianfangskonzentration war also 0.1 n. Nach bestimmten Zeiten wurde dann die Reaktion durch Zugabe von 25 ccm Wasser abgebrochen und unverbrauchtes Alkali mit 0.5 n HCl unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert.

Tafel 3. Versuchsdaten zur Bestimmung der HCl-Abspaltungsgeschwindigkeit einiger DDT-Körper

Einwaage mg	0.5 n KOH ccm	Einwirkungszeit Stdn.	0.5 n HCl zurücktitriert ccm	Mol% HCl abgespalten
β, β, β -Trichlor- α, α -bis-[4-brom-3-methyl-phenyl]-äthan				
117.4	4.825	0.25	4.551	0.55
147.0	4.825	0.50	4.325	0.80
149.3	4.825	1	4.245	0.91
182.0	4.825	2	4.045	1.00
120.1	4.825	5	4.300	1.00
β, β, β -Trichlor- α, α -bis-[4-brom-2-methyl-phenyl]-äthan				
96.5	4.825	5	4.625	0.49
60.4	4.825	20	4.687	0.54
101.3	4.825	40	4.575	0.58
110.2	4.95	96	4.510	0.95
β, β, β -Trichlor- α, α -bis-[5-brom-2-methyl-phenyl]-äthan				
112.0	4.825	5	4.665	0.34
101.1	4.825	20	4.62	0.48
100.0	4.825	40	4.57	0.60
80.2	4.825	72	4.66	0.78
82.4	4.825	96	4.48	0.99
β, β, β -Trichlor- α, α -bis-[4-chlor-phenyl]-äthan (<i>p, p'</i> -DDT) (VIII)				
112.8	4.95	0.25	4.44	0.80
117.6	4.95	0.50	4.32	0.95
111.5	4.95	0.75	4.335	0.97
115.4	4.95	1	4.305	0.99
115.3	4.95	2	4.29	1.00
118.5	4.95	5	4.27	1.00
β, β, β -Trichlor- α, α -bis-[4-methyl-phenyl]-äthan (VII)				
99.5	4.95	0.5	4.88	0.11
99.4	4.95	1	4.84	0.17
102.3	4.95	2	4.775	0.27
100.4	4.95	5	4.73	0.34
109.3	4.95	10	4.63	0.46
95.9	4.95	20	4.55	0.65
101.1	4.95	40	4.375	0.89
108.9	4.95	48	4.32	0.91
101.2	4.95	72	4.295	1.00

In entsprechender Weise wurden auch die in Tafel 1 der I. Mitteilung dieser Reihe¹⁾ veröffentlichten Daten ermittelt. Im Versuchsteil wie in Tafel 1 jener Arbeit muß es 0.1 N KOH statt 1 N KOH heißen.

Tafel 4. Meßwerte zur Bestimmung der Dipolmomente einiger DDT-Körper

Lfd. Nr.	ω	ϵ	n	ν	
1	β, β, β -Trichlor- α, α -bis-[4-brom-2-methyl-phenyl]-äthan				
	0.00000	2.2740	1.4983	1.1445	$\alpha = 1.53$
	0.00610	2.2828	1.4989		$-\beta = 0.56$
	0.03112	2.3224	1.5008		$\gamma = 0.0770$
	0.05114	2.3510	1.5020		
	0.07161	2.3840	1.5040		
	0.08473			1.0971	$\mu = 2.38$ D
2	β, β, β -Trichlor- α, α -bis-[5-brom-2-methyl-phenyl]-äthan				
	0.00000	2.2740	1.4981	1.1445	$\alpha = 2.61$
	0.00607	2.2938	1.4988		$-\beta = 0.58$
	0.01177	2.3092	1.4990		$\gamma = 0.0744$
	0.03020	2.3510	1.5003		
	0.04310	2.3862	1.5016		
	0.06571	2.4500	1.5031		
0.07496			1.1009	$\mu = 3.22$ D	
3	β, β, β -Trichlor- α, α -bis-[4-brom-3-methyl-phenyl]-äthan				
	0.00000	2.2740	1.4983	1.1446	$\alpha = 1.02$
	0.00716	2.2806	1.4990		$-\beta = 0.55$
	0.01570	2.2894	1.4995		$\gamma = 0.0774$
	0.03302	2.3070	1.5010		
	0.04799	2.3224	1.5020		
	0.08249			1.0990	$\mu = 1.85$ D
4	β, β, β -Trichlor- α, α -bis-[4-jod-phenyl]-äthan				
	0.00000	2.2740	1.4983	1.1434	$\alpha = 0.392$
	0.00584	2.2762	1.4988		$-\beta = 0.66$
	0.01205	2.2784	1.4997		$\gamma = 0.0902$
	0.02967	2.2850	1.5010		
	0.04413	2.2916	1.5022		
	0.08673			1.0866	$\mu = 0.79$ D
5	β, β -Dichlor- α, α -bis-[4-brom-phenyl]-äthylen				
	0.00000	2.2740	1.4983	1.1444	$\alpha = 0.295$
	0.01030	2.2762	1.4993		$-\beta = 0.57$
	0.01647	2.2806	1.5000		$\gamma = 0.0950$
	0.03632	2.2850	1.5018		
	0.08520	2.3004	1.5061		
	0.12060	2.3092	1.5100		
0.08275			1.0972	$\mu = 0.0$ D	
6	β -Chlor- α, α -bis-[4-chlor-phenyl]-äthylen				
	0.00000	2.2740	1.4982	1.1439	$\alpha = 0.966$
	0.00879	2.2828	1.4991		$-\beta = 0.39$
	0.01268	2.2872	1.4996		$\gamma = 0.101$
	0.02626	2.3004	1.5010		
	0.04123	2.3136	1.5024		
	0.05478	2.3268	1.5038		
0.09920			1.1051	$\mu = 1.32$ D	

4.4'-Dichlor-3.3'-dimethyl-benzophenon, Schmp. 141–142°: 0.6 g β, β -Dichlor- α, α -bis-[4-chlor-3-methyl-phenyl]-äthylen, Schmp. 92–93.5° (aus β, β, β -Trichlor- α, α -bis-[4-chlor-3-methyl-phenyl]-äthan, Schmp. 70–71°), in 20 ccm Eisessig wurden nach allmählicher Zugabe einer Lösung von 1 g CrO_3 in 30 ccm Eisessig 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die durch Eingießen in 150 ccm Wasser erhaltene Ausfällung wurde mit viel Wasser gewaschen, abgesaugt und getrocknet: Schmp. 123–125°; zweimal aus Äthanol: 141–142°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{OCl}_2$ (279.2) Ber. C 64.53 H 4.33 Cl 25.41 Gef. C 64.61 H 5.01 Cl 25.29

Misch-Schmelzpunkt mit einem auf anderem Wege synthetisierten Präparat: 141°.

Aus der durch 1stdg. Kochen von 0.2 g in 5 ccm Äthanol gelöstem Keton mit 0.2 g Hydroxylamin-hydrochlorid in 3 ccm Wasser mit 0.35 g NaOH erhaltenen Reaktionslösung ließ sich das bei 131–132° (aus Äthanol) schmelzende Oxim isolieren.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ONCl}_2$ (294.2) Ber. N 4.76 Gef. N 4.74

Dipolmomentmessungen: Die Messung der Dielektrizitätskonstanten erfolgte mit einem Dekameter nach Slevogt bei 25.0°. Lösungsmittel für die Substanzen war Benzol (reinst, thiophenfrei, kristallisierbar, d_4^{25} : 0.8740), das durch Kochen und Destillation über Natrium wasserfrei gemacht wurde.

Das zur Messung des Brechungsindex benutzte Refraktometer gestattete sofortige Ablesung des Brechungsindex.

Zur Berechnung des Dipolmomentes wurde die Formel von K. B. Everard¹⁹⁾ benutzt. Der Ausdruck für die spezifische Polarisierung ist nach K. R. Everard

$${}^{\circ}p_2 \infty = \frac{3 v_1}{(\epsilon_1 + 2)^2} \alpha + \left(\frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) \beta - \frac{6 n_1 v_1}{(n_1^2 + 2)^2} \gamma + \left(\frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) v_1 - A p_2 \quad (5)$$

und das Dipolmoment ist dann

$$\mu^2 = \frac{9 k T}{4 \pi N_L} \cdot M_2 \cdot {}^{\circ}p_2 \infty \quad (6)$$

Die Konstanten α , β und γ erhält man aus den Versuchsergebnissen wie folgt:

a) Dielektrizitätskonstante:

$$\epsilon = \epsilon_1 + \alpha \omega \quad \text{oder} \quad \alpha = \Delta \epsilon / \Delta \omega \quad (\epsilon_1, \alpha = \text{const})$$

b) Dichte:

$$1/d - v = v_1 + \beta \omega \quad \text{oder} \quad \beta = \Delta v / \Delta \omega \quad (v_1, \beta = \text{const})$$

c) Brechungsindex:

$$n - n_1 + \gamma \omega \quad \text{oder} \quad \gamma = \Delta n / \Delta \omega \quad (n_1, \gamma = \text{const})$$

Setzt man in Formel (5) und (6) die Standardwerte für k , N_L , ϵ_1 , v_1 und n_1 für Benzol bei 25° ein und nimmt die Atompolarisation $A p_2 = 0$, so ergibt sich (in Debye-Einheiten)

$$\mu^2 - M \quad (0.00920 \alpha + 0.00015 \beta - 0.02790 \gamma + 0.00017) \quad (7)$$

Um jede Willkürlichkeit bei der Berechnung auszuschalten, werden die Steigungen α und γ mit Hilfe der Ausgleichsrechnung ermittelt.

¹⁹⁾ K. B. Everard, R. A. W. Hill u. L. E. Sutton, Trans. Faraday Soc. 46, 417 [1950].